

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

薄膜氣體吸收系統去除氮氧化物之研究 - 使用含過氧化氫 硝酸水溶液

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-032-015-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：張煖

共同主持人：何啟東

計畫參與人員：劉修東 張淵証

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 9 月 1 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

成 果 報 告
期中進度報告

薄膜氣體吸收系統去除氮氧化物之研究 - 使用含過氧化氫硝酸水溶液

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2211-E-032-015

執行期間：92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：張煖

共同主持人：何啟東

計畫參與人員：劉修東 張淵証

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及
下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

中 華 民 國 九 十 三 年 七 月 三 十 一 日

薄膜氣體吸收系統去除氮氧化物之研究 - 使用含過氧化氫硝酸水溶液

Membrane Gas Absorption System for Nitric Oxides Removal

- Using Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide

張煖 何啟東 劉修東 張淵証

淡江大學化學工程與材料工程研究所

國科會研究計畫編號：NSC 92-2211-E-032-015

摘要

基於氮氧化物(Nitric Oxides)控制系統之高成本與益趨嚴格之環保標準之要求，使用含氧化性添加物之硝酸水溶液結合中空纖維模組之吸收系統為一可能之替代控制方法。本文透過理論模擬與實驗探討此系統之可行性與性能特性。本文自基本原理出發，考慮了氣液相複雜之化學反應與氣相、薄膜相及液相之質傳，建立了針對使用含過氧化氫硝酸水溶液吸收氮氧化物之薄膜膜組吸收系統模式。實驗方面則建立了一套恆溫操作之中空纖維模組吸收系統用以驗證系統之可行性，並探討系統參數之影響。實驗結果顯示對 1,200ppm 濃度，氧化率為 50% 之進氣而言，氮氧化物之吸收效率可達 70% 左右。

關鍵詞：氮氧化物、中空纖維模組、氣體吸收

Abstract

In view of the high cost and gradually strict environmental protection demands for nitric oxides air pollutants, absorption by water or nitric acid aqueous solutions containing oxidative additives using hollow-fiber membrane modules might be a feasible measures. Through mathematical simulation and experiments, the feasibility and characteristics of the system are investigated in this paper. Based on basic principles, mass transfers with chemical reactions of gas phase, membrane phase and liquid phase are modeled for a system where the additive is hydrogen peroxide. An isothermal system using a hydrophobic polypropylene hollow-fiber membrane module is set up for studying the effects of system parameters experimentally. For the waste gas with nitric oxides of 1,200ppm with a 50% oxidation ratio, the nitric oxides absorption efficiency is about 70%.

Key Words : Nitric Oxides, Hollow Fiber Module, Gas Absorption

一、前言

一般燃燒製程及化學製程皆會產生相當濃度之氮氧化物(NO_x)，造成空氣污染。由於環保法規之趨嚴，我國法規已要求製程排氣中氮氧化物之濃度需降低至 250ppm。由於既有的氮氧化物控制系統之成本極高，尤其針對較低濃度之氮氧化物，發展高效率、低成本之氮氧化物處理方法為現今主要課題。

薄膜氣體吸收(MGA, Membrane Gas Absorption)是一種結合薄膜滲透與液體吸收兩種分離技術之混合(Hybrid)系統，相較於傳統之吸收

塔具有以下之優點：(1)由於薄膜具有較大之單位體積表面積，因此設備可大幅縮小，雖增加了薄膜之阻力，然而因此等薄膜係扮演界面之角色，而毋需具高選擇性，通常使用多孔性薄膜，故薄膜對整體阻力之貢獻並不大；(2)由於氣液相不直接接觸，因此不會有液阻(flooding)、溝流(channeling)、滴流(weeping)等現象之發生，氣液相相對流量之限制可以避免，故最佳之氣液流量可單獨被決定；(3)對於氣相中不易溶於液相之成分，液相之存在形成其滲透之障礙，相較於氣體滲透分離(Gas Permeation)，有助於分離之選擇率。

由於一氧化氮不易溶於水，因此利用添加氧化性物質之化學吸收是提昇氮氧化物吸收效率之有效方法，其中添加過氧化氫於液相之吸收法〔1〕，除生成硝酸水溶液之可出售產物外，並不產生其他副產物，是一個相當具吸引力之選擇。

本研究使用含過氧化氫硝酸水溶液以分離氣體中之氮氧化物之薄膜氣體吸收系統。同時建立嚴謹數學模式，自基本原理出發之嚴謹質傳模式包括納入液相所發生之化學吸收的影響。此模式能夠模擬巨液相、薄膜與巨氣相三層之合併質傳效應，其中氣液相均涉及多個化學反應之發生。模式所需氣相膜及液相膜(物理性吸收)之質傳係數仍利用文獻上已建立之關聯式，但含化學反應加強效果之液相有效質傳係數則透過實驗數據回歸方式決定。模式進而用以探討不同操作條件之影響及系統特性。

二、實驗系統

實驗係透過量測進出氣液物流之流量、組成等數據以探討多項參數之影響，包括氣液側之條件，如組成、壓力、流量等。

實驗裝置如圖 1 所示，在藥品部分：(1)氮氣、(2)氮氧化物(NO_x)、(3)硝酸、(4)過氧化氫；設備部分：(1)中空纖維狀薄膜吸收器、(2) NO_x 濃度分析儀、(3)恆溫槽、(4)氣體流量計、(5)計量幫浦。

本實驗使用硝酸水溶液以吸收氣體中之氮氧化物，並可在硝酸水溶液中加入過氧化氫，用以比較吸收液中含氧化性物質對吸收之影響。

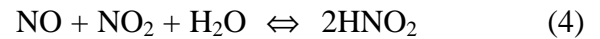
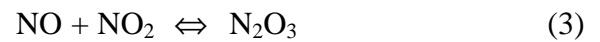
實驗系統固定在恆溫恆壓下操作，分別改變氣體流量、氮氧化物濃度、吸收液流量、吸收液濃度四個操作變數，透過量測薄膜組吸收器入口與出口之氮氧化物濃度，可決定系統之吸收效率。

三、模式建立

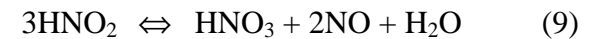
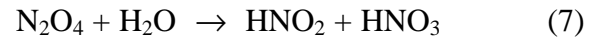
本文將建立嚴謹之薄膜模組氮氧化物吸收模式。此模式涉及巨液相、薄膜相及巨氣相之複雜化學反應。薄膜模組氮氧化物吸收模式，將考慮薄膜內為氣相之情況，且含化學反應之質傳模式。

依據文獻，利用純水或硝酸水溶液吸收氮氧化物之吸收系統中，涉及下列化學反應〔2〕：

(1) 氣相反應



(2) 液相反應



對於使用含過氧化氫之純水或硝酸水溶液之吸收，Thomas 等人〔3〕所獲得之結論為式(9)之亞硝酸分解反應，因過氧化氫可將之氧化而可避免：



且此反應受 H^+ 所催化，故硝酸濃度之提高有利於此反應之進行。

本模式參考〔1〕針對使用含過氧化氫硝酸水溶液吸收氮氧化物所建立之吸收塔模式，除了氣相膜及液相膜內部之反應與質傳外，增加了薄膜內之反應與質傳。

巨氣相中考慮化學反應的發生，由於吸收模組薄膜使用疏水性薄膜，在巨氣相中不考慮水之存在，故在巨氣相中不考慮式(4)及(5)之反應。氮氧化物氣體在巨氣相中將分解成五種成份，即一氧化氮、二氧化氮、三氧化二氮、四氧化二氮及亞硝酸，且達解離平衡。

在液相膜中， NO_2 、 N_2O_3^* 及 N_2O_4 均因化學反應之發生而產生質傳效應之加強作用，以有效質傳係數， k_L^{eff} ，表示之。

由於採用文獻所報導之化學強化液相有效質傳係數〔1〕所預測之吸收效率與實驗結果有系統性之偏差，包括對總二價氮(NO^*)之吸收有低估現象，對總四價氮(NO_2^*)之吸收有高估現象，及對總氮氧化物(NO_x)之吸收有低估現象。因此本論文透過最小化實驗與模式結果預測值之方法，決定 NO_2 、 N_2O_3^* 及 N_2O_4 之液相有效質傳係數。最小化之結果與文獻報導值之比較列於表 1。

表 1 液相有效質傳係數最小化之結果與文獻報導值

係數 條件	k_{L,NO_2}^{eff} ($\text{kmol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{kPa}^{1.5}$)	$k_{L,N_2O_4}^{eff}$ ($\text{kmol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{kPa}$)	$k_{L,N_2O_3^*}^{eff}$ ($\text{kmol} / \text{m}^2 / \text{s} / \text{kPa}$)
C_{HNO_3} : 0M w/o H_2O_2	1.533×10^{-8} (1.537×10^{-6})	2.577×10^{-5} (1.422×10^{-5})	3.037×10^{-4}
C_{HNO_3} : 0M w/ H_2O_2	1.536×10^{-8} (1.537×10^{-6})	2.858×10^{-5} (1.422×10^{-5})	3.761×10^{-4} (2.86×10^{-4})
C_{HNO_3} : 2M w/o H_2O_2	1.513×10^{-8} (1.537×10^{-6})	8.883×10^{-6} (1.422×10^{-5})	6.427×10^{-4}
C_{HNO_3} : 2M w/ H_2O_2	1.514×10^{-8} (1.537×10^{-6})	9.846×10^{-6} (1.422×10^{-5})	7.890×10^{-4} (1.23×10^{-3})

說明：()內為文獻報導值

氣相膜與薄膜中由於實驗係採用疏水性薄膜，故假設薄膜內為氣相。

巨氣相與巨液相之質量平衡中由於一氧化氮之轉化率非常之小，故在模式中予以忽略。

針對氣相膜、薄膜及液相膜(物理性吸收)之質傳係數，係利用文獻上之經驗關聯式加以決定。氣相質傳係數式(11)與薄膜質傳係數式(12)採(4)所提出的關聯式，液相質傳係數式(13)採(5)所提出的關聯式。

$$Sh = \beta[de(1-\phi)/l]Re^{0.6}Sc^{0.33} \quad (11)$$

$$k_{M,i} = D_{M,i} \cdot \epsilon_M / [\tau_M(do-di)/2] \quad (12)$$

$$Sh = 1.62(d^2v/ID)^{1/3} \quad (13)$$

本文所建立之薄膜模組氮氧化物吸收模式，採 Fortran 程式語言撰寫，其中巨氣相與巨液相之質量平衡、氣相膜分壓、巨氣相分壓及氣液界面壓力均採用 Broydan 數值解析方法解之。

四、實驗與模式結果比較

1. 操作條件之影響

(1) 氮氧化物濃度

改變氣體進料氮氧化物濃度之吸收效率影響，模式與實驗結果皆呈現當氮氧化物濃度增加，其吸收效率也隨之增加。而當增加氮氧化物濃度時，各成分的質傳通量均呈現增加的趨勢，但主要之質傳貢獻來自 $N_2O_3^*$ 與 N_2O_4 。

(2) 氧化率

氧化率 OR 為總四價氮 NO_2^* 與總氮氧化物之比值，當總氮氧化物濃度固定時，OR 提高表示總四價氮濃度提高，相對的總二價氮 NO^* 之濃度則降低。

圖 2 為改變 OR 之吸收效率模擬結果，當 OR 增加時， NO^* 之吸收效率隨之增加，而 NO_2^* 之吸收效率則隨之降低，但總氮氧化物吸收效率是增加的。

(3) 氣體流量

當氮氧化物濃度不變，改變氣體流量時質傳通量隨著氣體流量增加而增加，然而因總氣體量之增加效應較大，使得吸收效率呈降低之影響。

(4) 氣體總壓

當系統總壓提高，由於氮氧化物氣體分率固定，氮氧化物之分壓也隨之提高，故吸收效率隨之提高，如圖 3。

(5) 吸收液流量

吸收液流速之增加應有利於液相質傳係數之提高，然而由於僅有一氧化氮之質傳與液體水力特性有關，且因一氧化氮之吸收對本系統整體之貢獻輕微，故模式與實驗皆呈現改變吸收液流量對於吸收效率及質傳通量均無太大影響。

(6) 吸收液濃度

含過氧化氫之吸收液中硝酸的濃度改變對於二氧化氮及四氧化二氮之液相有效質傳係數沒有太大影響，然而對於總三價氮($N_2O_3^*$)中之亞硝酸有影響，而 $N_2O_3^*$ 又為主要之吸收成分，所以當吸收液中硝酸濃度增加，對於吸收效率有益。

硝酸因扮演提供氫離子以催化亞硝酸與過氧化氫之反應式(10)，故有正面效果(1)。

(7) 添加過氧化氫

添加過氧化氫對於總三價氮($N_2O_3^*$)的質傳通量有顯著的增加，一氧化氮、二氧化氮及四氧化二氮之質傳通量則為降低，而總氮氧化物質傳通量仍為增加。

過氧化氫之影響包括透過氧化亞硝酸而(1)避免液相中之亞硝酸解離為一氧化氮而脫附至氣相，及(2)加強了亞硝酸之吸收(1)。

(8) 薄膜面積

薄膜面積之改變方面，為不影響其他參數調

整，係以模組長度來討論。當薄膜面積增加，吸收效率也隨之增加，但最後會趨於平緩。

圖 4 為改變薄膜面積之吸收效率模擬結果，由圖 4 可知薄膜面積增加至約 0.15m^2 後，對吸收效率之影響即趨緩。

2. 薄膜吸收單元之內部特性

(1) 吸收效率分佈

模式中將模組均分為三十段，加以分析。圖 5 為模組內氮氧化物吸收效率分佈圖，由圖中可以得知主要吸收發生在前半段模組。

(2) 巨氣相分壓分佈

模組內各成份分壓分佈如圖 6 所示， N_2O_3^* 與 N_2O_4 分壓均相當低，雖然它們是主要被吸收的成份，此外 NO_2 之分壓降低程度遠大於 NO ，因 NO 是最不易被吸收之成份。

3. 質傳特性

(1) 總質傳係數

圖 7 為模組內質傳係數分佈圖，入口端之總質傳係數約為出口端之兩倍，在整個模組內有相當程度之改變。

(2) 質傳阻力

質傳阻力與質傳係數成一反比關係，圖 8 顯示 NO 之質傳阻力最高，其次為 NO_2 ， N_2O_3^* 與 N_2O_4 之質傳阻力相對極低。

(3) 輸送單元高度

本模組之輸送單元高度(HTU)約為 $1.5 \times 10^{-3}\text{m}$ ，相較於填充塔而言(最低約為 0.1m)，有非常大幅度之改變。

五、系統設計

火力電廠廢氣之典型性質為氮氧化物總濃度約為 1000ppm ，氧化率約為 0.1 (即 $\text{NO}_2^*/\text{NO}_x$)，且去除效率之要求約為 90% 。

(1) 主要設計參數

依據前章之模式分析結果，質傳主要透過 N_2O_3^* 與 N_2O_4 ，雖然其分壓遠低於 NO 與 NO_2 ，而對 N_2O_3^* 與 N_2O_4 而言，氣相與液相之質傳阻力均具相當重要性。然而，此二成分之液相質傳係數由吸收液之硝酸濃度，是否添加過氧化氫與其氣液界面分壓決定。氣相質傳係數則受氣體流速之影響。另外，模組所提供之界面面積亦是影響

吸收效果之因素。

針對固定氣體總壓、流量、氮氧化物濃度與氧化率之進氣而言，除了吸收液硝酸濃度及是否添加過氧化氫之外，薄膜面積與氣體速度是主要可調整之設計參數。

(2) 薄膜面積之影響

針對前述火力電廠廢氣特性，改變薄膜面積之影響如圖 9 所示，當面積增加至約 0.1m^2 ，即約 1.2m^2 薄膜 / (m^3/h) 氣體以上時，即無明顯提昇效率之效果。此外，此系統氧化率低($\text{OR}=0.1$)，主要為不易吸收之 NO^* ，因此 NO_2^* 之吸收效率雖可達 60% 以上，但 NO_x 之吸收效率僅約 20% 。若能提高進氣之氧化率，則吸收效率可獲大幅改善，如圖 10($\text{OR}=0.3$)及圖 11($\text{OR}=0.5$)。

(3) 氣體速度之影響

由於氣相走模組之殼側，故改變氣體流速，必須調整模組外殼之直徑。圖 12 為改變氣體速度之影響，結果顯示對效率之提昇並無益處。氣體速度之提高雖可提高氣相質傳係數，然而由於此系統涉及多種氮氧化物氣體透過平衡反應之相互轉換，且各成份之質傳速度不同，故整體 NO_x 之質傳受到許多複雜因素之影響，使得效率未能因氣體速度之提高而提高，甚至有略微下降之情形。

六、結論

本論文針對薄膜氣體吸收方法處理氮氧化物的系統，建構一套中空纖維薄膜模組實驗系統，並且建立嚴謹之薄膜模組氮氧化物吸收之數學模式。此實驗系統與薄膜吸收模式的主要特色包括：(1)可透過實驗量測進出氣液物流之流量、組成等數據以探討多項參數之影響，包括氣液側之條件，如組成、壓力及流量等。(2)數學模式可模擬氣液之反應與氣相、薄膜相及液相之質傳。(3)數學模式，可用以分析模組之內部特性，包括質傳通量、模組內巨氣相分壓分佈、氣相膜及薄膜內分壓分佈，也可模擬模組內質傳之特性，包括質傳係數、質傳阻力及輸送單元高度之分佈。

綜合言之，使用薄膜於氮氧化物之吸收，主要之優點為設備體積之縮小(由輸送單元高度可知)，氣液相速度之改變並無法提昇效率。欲獲效

率之提昇需透過氧化率之提高，即使是使用添加了過氧化氫之吸收液。

七、參考文獻

1. Thomas, D. and Vanderschuren, J. "Modeling of NO_x Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide," Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3315, 1997.
2. Suchak, N.J., Jethani, K.R. and Joshi, J.B. "Modeling and Simulation of NO_x Absorption in Pilot-Scale Packed Columns," AIChE J., 37, (3), 323, 1991.
3. Thomas, D. and Vanderschuren, J. "The Absorption-Oxidation of NO_x with Hydrogen Peroxide for the Treatment of Tail Gases," Chem. Eng. Sci., 51. (11). 2649, 1996.
4. Prasad, R. and Sirkar, K.K. "Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules," AIChE J., 34. (2). 177, 1988.
5. Yang, M.C. and Cussler, E.L. "Designing Hollow-Fiber Contactors," AIChE J., 32. (11). 1910, 1986.

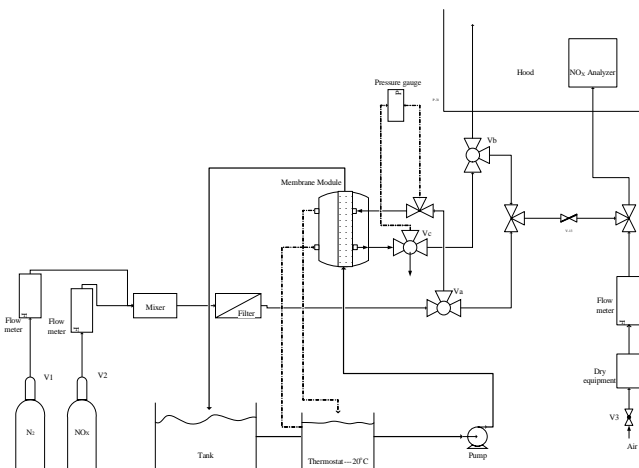


圖 1 中空纖維模組之氣體分離實驗裝置圖

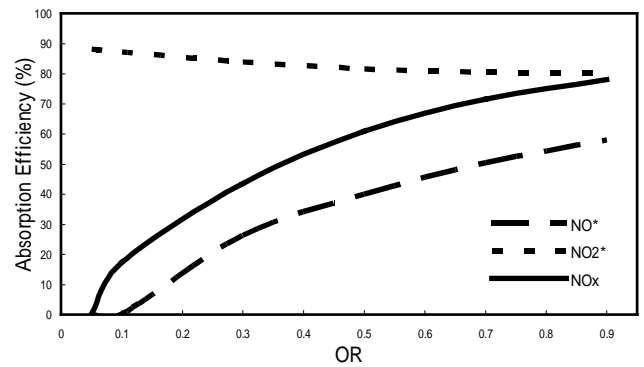


圖 2 氧化率($OR = PNO_2^*/PNO_x$)之影響

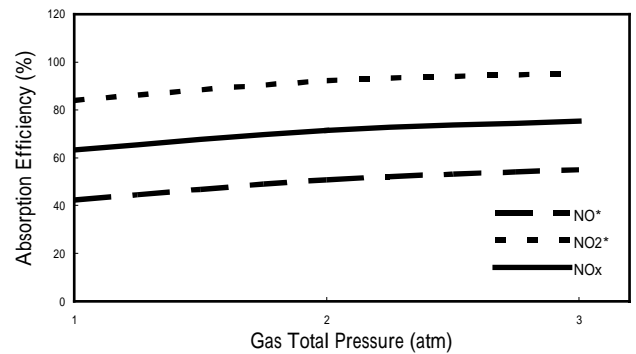


圖 3 氣體總壓之影響

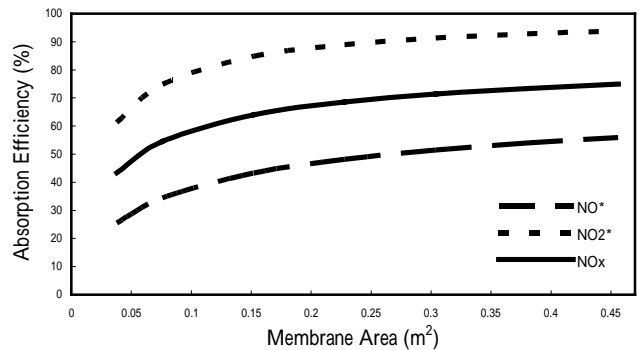


圖 4 薄膜面積之影響

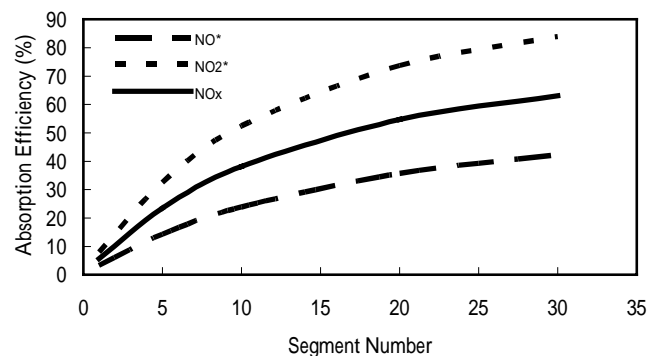


圖 5 模組內吸收效率分佈圖

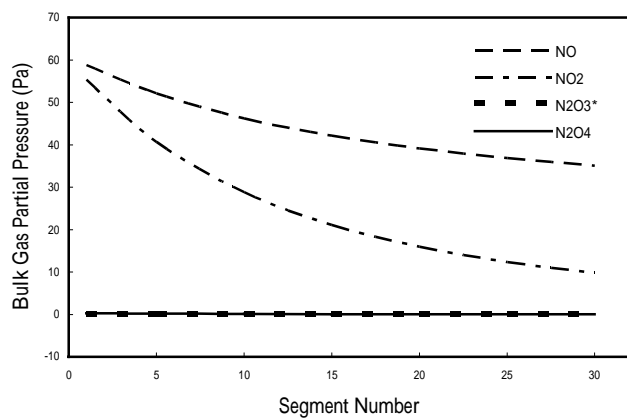


圖 6 模組內巨氣相分壓分佈圖

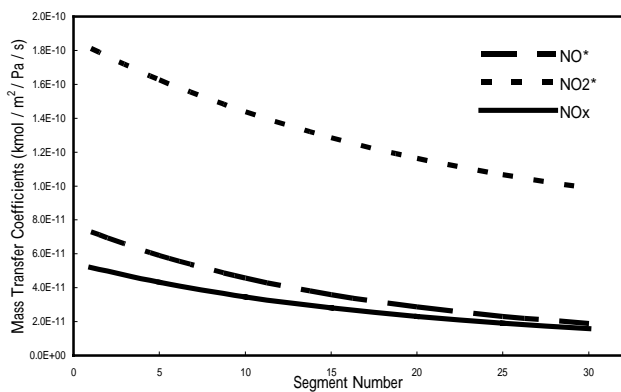


圖 7 模組內總質傳係數分佈圖

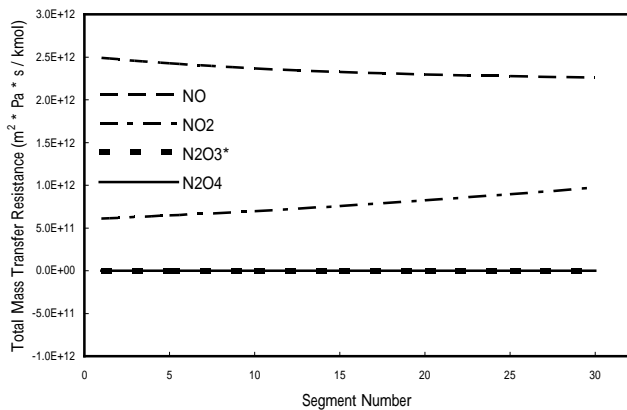


圖 8 模組內各成份總質傳阻力分佈圖

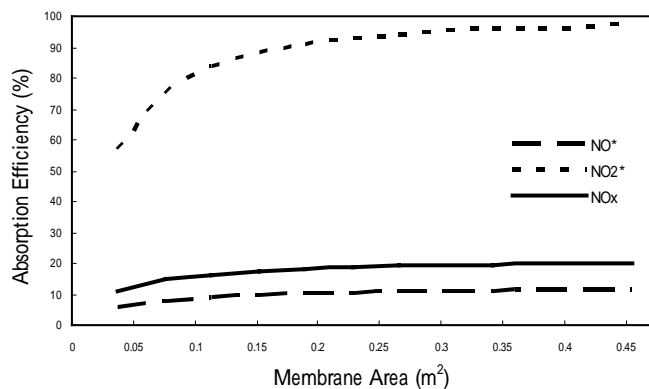


圖 9 改變薄膜面積之吸收效率模擬結果
(OR=0.1)

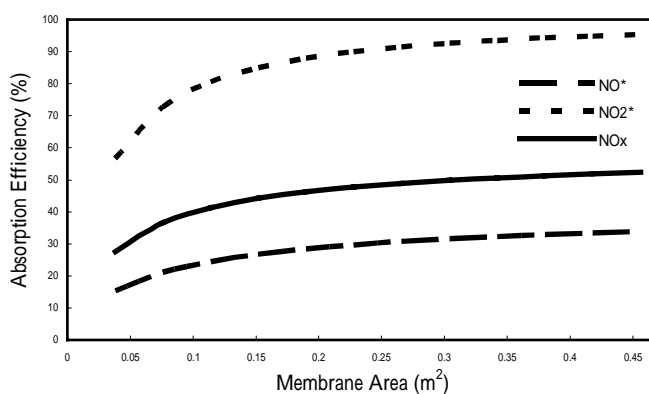


圖 10 改變薄膜面積之吸收效率模擬結果
(OR=0.3)

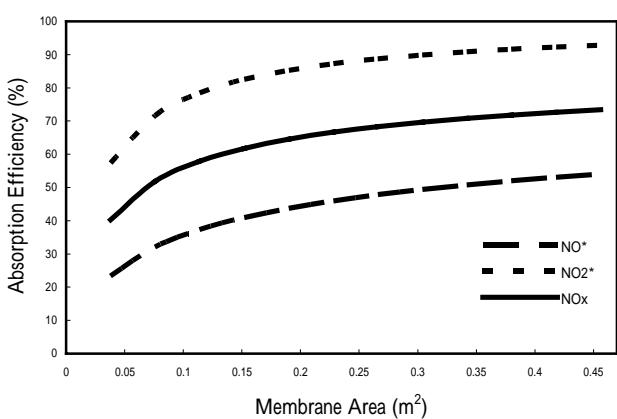


圖 11 改變薄膜面積之吸收效率模擬結果
(OR=0.5)

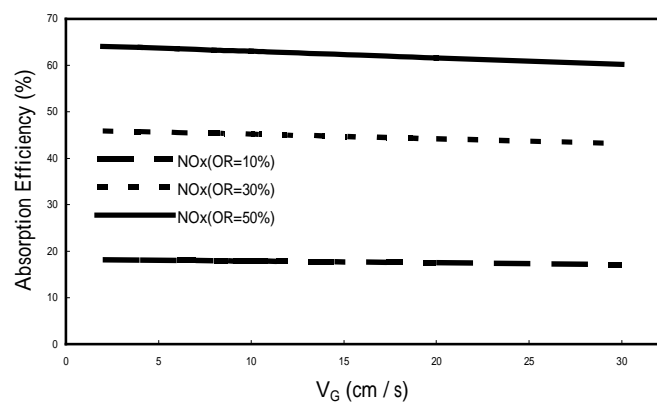


圖 12 改變氣體流速之吸收效率模擬結果

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：93 年 7 月 31 日

國科會補助計畫	計畫名稱：薄膜氣體吸收系統去除氮氧化物之研究 - 使用含過氧化氫硝酸水溶液 計畫主持人：張煖 計畫編號：NSC 92-2211-E-032-015 學門領域：環境工程
技術/創作名稱	氮氧化物薄膜氣體吸收系統
發明人/創作人	
技術說明	<p>中文：本技術係使用中空纖維模組吸收氮氧化物，吸收液是添加過氧化氫之硝酸水溶液，經實驗與理論數學模式之探討，本系統確可有效吸收空氣污染物氮氧化物，且具有使用中空纖維模組之主要優點，包括(1)具有極大之單位體積表面積，因此設備可大幅縮小；(2)由於氣液相不直接接觸，因此不會有液阻(flooding)、溝流(channeling) 滴流(weeping)等現象之發生，氣液相相對流量之限制可以避免，故最佳之氣液流量可單獨被決定。</p> <p>英文：The technology utilize hollow-fiber membrane modules for nitric oxides gas absorption with nitric acid solutions containing hydrogen peroxide. The experiment and theoretical mathematic model have proven the feasibility of the system. The advantages of membrane modules include large interface area per unit module volume and prevention of flooding, channeling, and weeping phenomena.</p>
可利用之產業及可開發之產品	產生氮氧化物廢氣之產業。
技術特點	氮氧化物可有效被吸收去除且系統簡單易操作，並可將氮氧化物直接轉化成硝酸水溶液，無須使用化學吸收劑故亦無吸收劑再生之需要。
推廣及運用的價值	本技術之使用可替代高成本之氮氧化物去除系統，降低空污防制之成本。

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。